

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-074528

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01M 4/86  
H01M 8/12

(21)Application number : 08-250997

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 02.09.1996

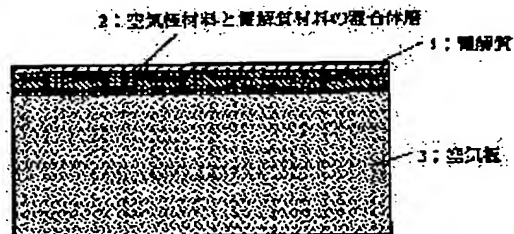
(72)Inventor : OORUI HIMEKO  
MATSUSHIMA TOSHIO  
KATO NAOKI  
IKEDA DAISUKE

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the adhesion of an air electrode to an electrolyte and prevent internal short circuit of a cell mixing the specified amount of electrolyte material with an air electrode material.

SOLUTION: In a mixture layer 2 of an air electrode material and an electrolyte material, the mixing amount of the electrolyte material is limited to 50wt.% or less, the material constituting an air electrode 3 with which an electrolyte 1 is not mixed represented by  $\text{La}(1-X)\text{Sr}_2\text{MnO}_3$  ( $X=0.1-0.4$ ), and the electrolyte material is  $\text{ZrO}_2$  to which 8 molar percent of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is added. For example, by arranging the mixture layer 2 between the air electrode 3 of an LSM (lanthanum strontium manganite) layer and the electrolyte of a YSZ (yttria stabilized zirconia) layer, the adhesion of the stacked body is increased, the diffusion of Mn to the electrolyte is retarded, and the internal short circuit of a cell is prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-74528

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M	8/02 E
	4/86			4/86 T
	8/12			8/12

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-250997

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月 2 日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 大類 姫子

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 松島 敏雄

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 加藤 直樹

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

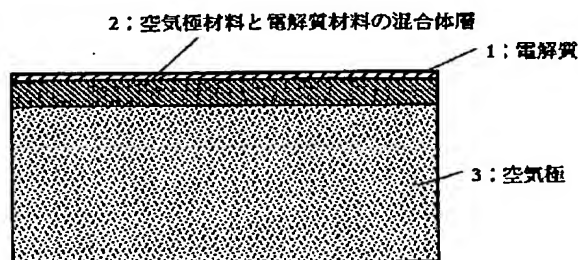
(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空気極と電解質との密着性を向上させ、また Mn の拡散を抑制することを目的とする。

【解決手段】 セラミックス材料からなる空気極 3、電解質 1 および燃料極により構成される固体電解質型燃料電池で、前記空気極材料が前記電解質材料を 50 wt % 以下混合したものであることを特徴とする。

【効果】 空気極と電解質の密着性を向上させ、尚且つ、YSZ への Mn の拡散を抑制することによりセルの内部短絡を防止する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス材料からなる空気極、電解質および燃料極により構成される固体電解質型燃料電池で、前記空気極材料が前記電解質材料を50wt%以下混合したものであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 請求項1に示す固体電解質型燃料電池において、電解質を混合しない空気極を構成する材料が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1\sim0.4$ )で、電解質材料が $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%添加した $\text{ZrO}_2$ であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 セラミックス材料からなる空気極、電解質および燃料極のシート成形体の積層物を焼結する固体電解質型燃料電池の製造方法であって、空気極層上に電解質材料と空気極材料とを混合した層を重ね、さらに電解質層、燃料極層を順次配置して積層物を形成し、このとき前記の電解質材料と空気極材料とを混合した層は、電解質材料の混合量を50wt%以下とした少なくとも複数の層で作製され、これらの複数の層における電解質材料の濃度は、電解質層から空気極層にかけて次第に低下するようになっていることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

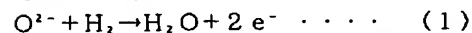
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解質型燃料電池およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術および問題点】固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)はクリーンで高効率な次世代の発電方式として各方面で研究・開発が進められている。SOFCの基本構成は酸素イオン導電性を有する固体電解質を空気極と燃料極で挟んだもので、それぞれの電極に酸素、水素を供給し、(1)式のような水の生成反応により発電を行う。

## 【0003】



【0004】このようなSOFCの運転温度は1000℃もの高温であるため、使用可能な材料はセラミックスに限定される。以下にSOFCの代表的な構成材料を示す。

【0005】固体電解質：イットリア安定化ジルコニア(以後、YSZ)

空気極：ランタンストロンチウムマンガナイト(以後、LSM)

燃料極：ニッケルジルコニアサーメット(以後、Ni-YSZ)

【0006】また、先に述べた(1)式の反応は電極/電解質/反応ガスの三相界面で進行するため、電極には反応ガスをスムーズに透過するような多孔性が、電解質には酸素、水素の両反応ガスが混合しないような緻密性

が要求される。これらのセラミックスより構成されるSOFCセルの作製方法としては押し出し成形した基板の上に空気極、電解質、燃料極をプラズマ溶射法、EVD法などにより順次構成していく方法と、ドクターブレード法などによりあらかじめ各部分のシート成形体を作製し、これらを積層、圧着したのちに一度に焼結する共焼結法がある。

【0007】プラズマ溶射法は熱プラズマにより溶融した原料粉末をプラズマジェットにより基板表面に吹き付けて被膜を形成するもので、使用可能な基板材料の幅が広く大気圧下でも基板との密着性の良い被膜を短時間で形成することができ、条件の設定によっては緻密性が必要とされる電解質から多孔性電極までにも利用可能である。また、EVD法は原料の塩化物ガスと酸素、水蒸気の混合ガスを基板に供給し、化学的蒸着(CVD)および電気化学的蒸着(EVD)過程により10~20μm程度の緻密な薄膜を形成するもので、SOFCにおいては特に、電解質の形成に使用されている。

【0008】しかし、これらの装置を用いてセルの各部分を逐次形成していく方法では、使用する装置が大掛かりで単セルの作製プロセスが複雑であることや、また、必ずしもセルに適した物性を有する被膜が得られないといった欠点があった。

【0009】一方、上記の問題を解決し得る共焼結法によるSOFCセルの各構成材料のシート成形体を積層・成形した後にこれを焼結するもので、積層するシートの枚数や形状の選択によってセルの大きさや各部の厚みの制御を容易に行うことができる。特に、緻密性と共に薄膜化が要求される電解質についても、使用するシートの厚みを薄くすることで容易に薄膜の形成が可能であり、発電特性の高いセルが作製可能である。また、高温処理が一度ですむため作成時のセルの劣化が少なく、さらに作製プロセスが単純で使用する装置も簡単であるため、高性能で低コストなSOFCの製造方法として期待されている。

【0010】しかし、一般にセラミックスの焼結に伴う収縮率は材料により異なることから、異種材料の積層体を一度に焼結する共焼結法では、各材料の収縮率が大きく異なると、接触界面で応力が生じセルの破損が生じる場合がある。従って共焼結においては各材料の収縮率の差を破損が生じない許容範囲内に調整する必要がある。SOFCを構成する燃料極と電解質に関しては、一般に燃料極材料には先に述べたようにNiとYSZのサーメットを使用しているため電解質として一般に使用されるYSZとの密着性が良く、収縮率に数%の差があっても割れずに共焼結することができる。しかし、全くの異種材料である空気極に一般に使用されるLSMと電解質として一般に使用されるYSZに関しては、両者の密着性が悪いと破損が生じない許容範囲が小さく、共焼結に際しては両者の収縮率を厳密に合わせる必要があった。

【0011】また、LSMとYSZの高温状態における反応性についても問題が指摘されている。共焼結における焼結温度としては電解質の緻密化のためには1300℃以上の高温が望ましいが、このような高温での焼結ではLSMとYSZの界面で固相反応により高抵抗物質である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成したり、LSM層からYSZ層へMnの拡散が起こるといった報告がある。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 層の生成については電極/電解質界面の高抵抗化につながるため望ましくないが、仮に生成した場合でも実際の発電においては通電した際に層の厚みが減少すると

の報告もある(H. Yokokawa et al., Proceedings of the first European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 425-434, 1994)。しかしながら、YSZへのMnの拡散については発電に伴いMnの影響がなくなるといった報告はなく、YSZ中にMnが存在した場合には、発電の際に電解質部分での内部短絡の原因となり燃料電池の性能が低下するため、何らかの対策によりこれを抑制する必要がある。

#### 【0012】

【問題を解決するための手段】上記の問題点を解決するにあたり、本発明による固体電解質型燃料電池は、セラミックス材料からなる空気極、電解質および燃料極により構成される固体電解質型燃料電池で、前記空気極材料が前記電解質材料を50wt%以下混合したものであることを特徴とする。

【0013】また、また本発明による固体電解質型燃料電池の製造方法は、セラミックス材料からなる空気極、電解質および燃料極のシート成形体の積層物を焼結する固体電解質型燃料電池の製造方法であって、空気極層上に電解質材料と空気極材料とを混合した層を重ね、さらに電解質層、燃料極層を順次配置して積層物を形成し、このとき前記の電解質材料と空気極材料とを混合した層は、電解質材料の混合量を50wt%以下とした少なくとも複数の層で作製され、これらの複数の層における電解質材料の濃度は、電解質層から空気極層にかけて次第に低下するようになっていることを特徴とする。

【0014】さらに、上記固体電解質型燃料電池は、電解質を混合しない空気極を構成する材料が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1\sim0.4$ )で、電解質材料が $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%添加した $\text{ZrO}_2$ であることを特徴とする。

#### 【0015】

【作用】上記手段を講じた結果、次のような効果が生じる。

【0016】固体電解質型燃料電池の空気極材料に電解質材料を混合したものを空気極とすることで、空気極/電解質積層体の共焼結の際に両者の密着性が向上し、破損することなく安定して焼結体を得ることができる。ま

た、一般的な空気極材料であるLSMに、一般的な電解質材料のYSZを混合した空気極とYSZからなる電解質の共焼結体では、焼結時の空気極層から電解質層へのMnの拡散が抑制されるため、セルの内部短絡を防止することができる。

【0017】このような空気極材料と電解質材料の混合体を空気極として用いるとき、電解質材料の混合量が増すほど導電率は減少するが、この混合層を空気極材料のみからなる空気極層と電解質層との中間層として配置することで、積層体の密着性が向上し、なおかつ、セルの内部抵抗を抑制することができる。

#### 【0018】

【実施例】以下に本発明を、実施例により詳細に述べるが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0019】本実施例では電解質としては $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%添加した $\text{ZrO}_2$  (YSZ)を、空気極材料としては30、50wt%添加したものを用いた。これらの各粉末にバインダとしてポリビニルブチラール、分散媒としてイソプロピルアルコールとトルエンの混合溶媒を加えてボールミルで混合してスラリーとした。このスラリーを脱泡して粘度を調整した後、ドクターブレード法によりシート状に成形した。各シートの厚みはドクターブレードの刃の高さにより自由に定めることができるが、電極では30~100μm、電解質では30μmである。

【0020】これらのシートを用いて共焼結体を作製するに先立ち、上記シートについてそれぞれ収縮率の評価を行った。

【0021】まず、LSMとYSZ、およびLSMとYSZの混合体についてシート成形体の脱脂・焼結前後のサイズ変化より収縮率を算出した。その結果、図1に示すようにLSMのみのサンプルとYSZでは収縮挙動がかなり近いもののこれらの曲線は完全には重なり合わず、1100~1300℃の急激な収縮が起こる温度範囲においては、両者の収縮率差は大きくなることがわかる。一方、YSZを添加することにより1300℃以上の高温での収縮率は近づくものの、通常360℃で4時間の条件で行う脱脂から1200℃までの比較的低い温度範囲での収縮率差は混合しないものよりむしろ大きくなっている。

【0022】次にこれらのLSMとYSZの混合体の電極としての特性を評価するために導電率の評価を行った。図2がその結果であるが、YSZの混合量が増すほど導電率は減少している。50wt%の添加では混合していないものに比べて一桁低い値となり、電極としての使用には適さないことがわかった。

#### 【0023】

【実施例1】前述の導電率測定の結果を踏まえ、YSZ混合量が0、20、30wt%のLSMとYSZのハー

10

20

30

40

50

フセルを共焼結法により作製した。各サンプルは、YSZとLSMの混合体層の厚みを1mmとなるよう各シートを積層したものの上に、YSZシートの単層を積層して圧着し、その後に脱脂し、1300℃で2時間の条件で焼結して作製した。その結果、表1に示すようにLSMのみのサンプルでは、3サンプル作製した場合に1サンプルだけで共焼結体を得られたのに対し、YSZを混\*

表1

YSZの混合量が異なるLSMとYSZとの共焼結結果

LSMへのYSZの添加量 (wt%)	0	10	20	30
共焼結できたサンプル数 /全サンプル数	1/3	3/3	3/3	3/3

【0025】このようにして得られた共焼結体におけるYSZ中へのMnの拡散状態を把握するため、共焼結体の断面についてEPMA測定を行った。その結果、LSMのみで作製したサンプルではYSZ中にMnが拡散していることが確認され、部分的にYSZの表面まで達していることがわかった。しかし、このようなMnの拡散はYSZの混合量が増すほど減少し、YSZを30wt%混合した試料では拡散距離は1μm以下となり、YSZの表面にもMnの分布は全く見られなかった。

【0026】次に、これらの共焼結体の電解質上に燃料極として白金のメッシュでなる電極を形成し、1000℃において空気極および燃料極に酸素および水素をそれぞれ供給しハーフセルの開放電圧を測定した。SOFCの開放電圧は理論的には1200mV程度であるが、LSMのみのサンプルでは598mVと非常に低い値であった。これに対し、LSM中にYSZを混合すると、混合量が増すほどハーフセルの開放電圧は向上し、YSZを30wt%混合した試料では1060mVに達した。

【0027】先ほどのEPMA測定から求めたYSZへのMnの拡散距離と、それぞれのサンプルの開放電圧の関係を図3にまとめた。その結果、Mnの拡散距離と開放電圧とは明らかに相関があり、Mnの拡散距離の減少に伴い、開放電圧が向上していることがわかった。このことから、LSMへYSZを混合することで共焼結体におけるYSZ中へのMnの拡散も抑制されるため、SOFCセルの内部短絡の防止にも効果があることがわかる。

【0028】

【実施例2】実施例1ではLSMとYSZの混合体を空気極として使用したが、これをLSM層でなる空気極とYSZ層でなる電解質の中間層として使用することも可能である。図4はそのような積層体の概念断面図であり、図中の1は電解質を、2は空気極材料と電解質材料の混合体を、3は空気極を示している。例えば、このようにLSM層でなる空気極とYSZ層でなる電解質の間

\* 合したものでは3サンプルの全てを共焼結することができた。このようにYSZの混合により図1の収縮特性で電解質との収縮率差が大きくなっていたにも関わらず100%の確率で共焼結できたことから、両者の密着性がかなり向上し、収縮率差の許容値が大きくなったことがわかる。

【0024】

に混合層を配置することにより、積層体の密着性が向上し、なおかつ、電解質へのMnの拡散が抑制されるためセルの内部短絡を防ぐことができる。この場合、図3の結果を踏まえて、中間層にはYSZを30wt%以上混合したLSMとYSZの混合体を使用することとし、厚みは少なくとも50μmとした。このように混合体層の厚みを薄くすることにより、焼結時の収縮率はYSZに近いものの、材料の導電率が低いために実施例1では使用しなかった、YSZを50wt%混合したLSMとYSZの混合体も中間層に適用することができる。ここではYSZを50wt%混合したLSMとYSZの混合体を厚み50μmの中間層として共焼結体を作製したが、図4の2と3の層に相当する部分を合わせた空気極部分の内部抵抗は、実施例1でYSZを30wt%混合したLSMとYSZの混合体を用いた試料の空気極に比べて約1/2に減少した。

【0029】

【実施例3】また、図5にその概念図を示すように、この中間層としてYSZ混合量を変えて作製した複数のLSMとYSZの混合体層を、LSM層からYSZ層にかけてYSZ濃度が増すように積層することもできる。図中の図4と同じ番号は同じものを示し、2'はYSZ量が2の層より少ないLSMとYSZの混合体を、2''はYSZ量が2'の層より少ないLSMとYSZの混合体を示している。このとき各層のYSZ混合量が増すにつれて隣接する層へのMnの拡散距離は減少するので、混合層中のYSZ量が多くなるほど層の厚みを薄くすることができる。その結果、YSZ混合量の異なる複数の層の積層によって中間層全体の厚みが増しても、空気極部分の内部抵抗の増加を低く抑えることができる。また、LSM層からYSZ層へかけてYSZ濃度が傾斜化されるため、電解質へのMnの拡散が抑制されるだけでなく空気極と電解質の密着性がさらに向上し、共焼結時の界面応力が緩和される。

【0030】これまでの実施例では電解質材料としてY

SZを使用しているが、本発明はこれに限定されず、例えばYSZよりも高いイオン導電性を有するスカンジウムをドープしたジルコニアやセリア系電解質などについても適用が可能である。また、今回は燃料極を除いた空気極と電解質の共焼結体について評価を行ったが、この積層体の電解質上にさらに燃料極を形成することによりSOFCセルへの適用が十分可能である。

【0031】

【発明の効果】以上の説明のように、本発明は固体電解質型燃料電池を共焼結法により作製するにあたって、空気極材料にYSZを30～50wt%混合したLSMを使用するか、もしくはLSM層とYSZ層の間にYSZ混合量が30～50wt%のLSMとYSZの混合体層単独か、YSZ混合量が50wt%以下の複数のLSMとYSZの混合体層を電解質層にかけて段階的にYSZ濃度が増すように配置するものである。これまで、共焼結法でSOFCを作製するには、LSMとYSZの密着性が悪いため両者の収縮率を厳密に調整する必要があるが、共焼結体の作製が困難だった。また、YSZの緻密化のためには1300℃以上の高温で焼結する必要があるが、このような高温状態ではLSM層からYSZ層へMnの拡散が起こるため、SOFCの開放電圧が低下するという問題があった。本発明では、空気極にYSZを30～50wt%混合したLSMとYSZの混合体を用いることにより、空気極と電解質の密着性を向上させ、尚且つ、YSZへのMnの拡散を抑制することによりセルの内部短絡を防止するものである。また、LSM層とYSZ層の間に前述の混合層単独か、YSZ層にかけて\*

\* YSZ濃度が増すようにYSZ混合量の異なるLSMとYSZの混合体層を複数層積層したものを配置することで、LSM層からYSZ層へかけて組成の傾斜化が図られるため界面の密着性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 LSM、YSZおよびこれらの混合体粉末の焼結に伴う収縮特性を示す図。

【図2】 LSMおよびLSMとYSZの混合体の導電率の温度依存性を示す図。

10 【図3】 YSZの混合量が異なるLSMとYSZの共焼結体のMnの拡散距離および開放電圧の関係を示す図。

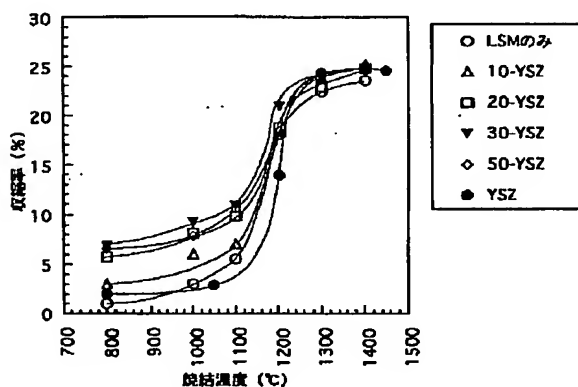
【図4】 本発明における例えばLSMでなる空気極と例えばYSZでなる電解質の間に両者を構成するセラミックス材料の混合体層を配置した積層体の断面図。

【図5】 本発明の空気極と電解質の間に両者を構成する材料混合比の異なる複数の混合体層を空気極から電解質にかけて電解質材料の量が多くなるように配置した積層体の断面図。

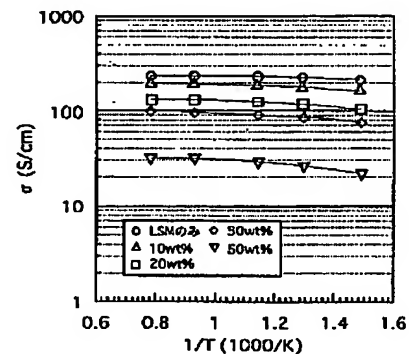
【符号の説明】

- 20 1 例えばYSZでなる電解質  
2 電解質材料の量が30wt%以上の空気極材料と電解質材料の混合体層  
2' 電解質材料の量が2の層より少ない空気極材料と電解質材料の混合体層  
2'' 電解質材料の量が2'の層より少ない空気極材料と電解質材料の混合体層  
3 例えばLSMでなる空気極

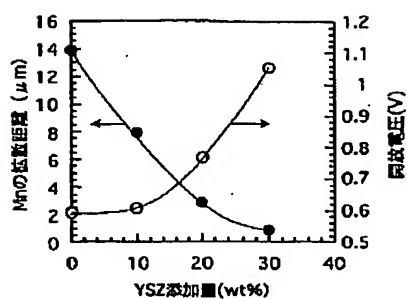
【図1】



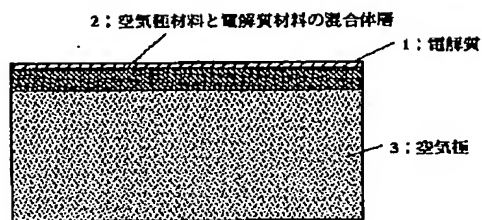
【図2】



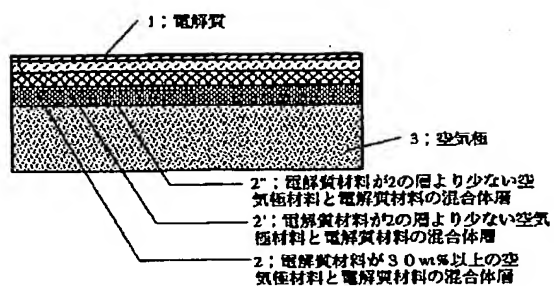
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 池田 大助

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本

電信電話株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**